

# Fallstudie für Chemie-Ingenieure

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

## 6. Semester: Modellierung des BMA-Verfahrens mit MATLAB®

Bearbeiter: SP/SM/VB

23/4/18

### 1 Problemstellung und Hinweise

#### 1.1 Problemstellung

Nachdem Sie im ersten Teil der Fallstudie (5. Semester) verschiedene Verfahren zur technischen Produktion von Blausäure untersucht haben, soll in diesem Semester die Auslegung einer Anlage zur Produktion von 10'000 tonne/year HCN unter Verwendung des BMA-Verfahrens durchgeführt werden. Das Andrussow-Verfahren ist zwar weiter verbreitet, wird jedoch fast ausschliesslich für grosse Tonnagen (> 50'000 tonne/year) eingesetzt. Gründe hierfür sind die für kleinere Anlagen höheren Investitionskosten im Vergleich zum BMA-Prozess.

Die weiterführende Untersuchung des BMA-Verfahrens in diesem Semester umfasst die Auslegung einzelner Apparate, eine Optimierung der Betriebsbedingungen unter hauptsächlich technischen und teilweise auch wirtschaftlichen Gesichtspunkten, sowie die Aufstellung der relevanten Massen- und Energiebilanzen. Im einzelnen sind folgende Aufgabenblöcke zu bearbeiten:

- Auslegung des Reaktors
- Auslegung der Apparate zur Produktauftrennung und -reinigung
- Optimierung der Betriebsbedingungen unter technischen und teilweise auch wirtschaftlichen Gesichtspunkten

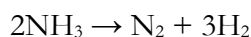
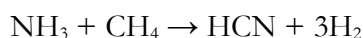
#### 1.2 Weitere Hinweise

- Bevor Sie mit der MATLAB® -Kodierung beginnen, stellen Sie zunächst eine grobe Programmgliederung auf
- Dokumentieren Sie alle Vereinfachungen, Annahmen und Datenquellen, damit diese später leicht nachvollzogen werden können
- Verwenden Sie für Ihre Berechnungen, unter anderen, die im Anhang gegebenen Daten

### 2 Aufgabenstellung

#### 2.1 Reaktor

Beim BMA-Verfahren wird Blausäure aus Methan und Ammoniak hergestellt, wobei der Überschuss an Ammoniak typischerweise 5% beträgt. Die Reaktion ist stark endotherm und wird in mit Erdgas beheizten Rohren aus gesintertem Aluminiumoxid (Länge: 2 m, Innendurchmesser: 15 mm, Wanddicke: 2.5 mm) durchgeführt. Als Katalysator dient Platin, das als dünne Schicht auf die Innenseite der Rohre aufgetragen wird. Die Aussentemperatur darf nicht mehr als 1600 K sein. Der Feedstrom wird auf ca. 700 K vorgewärmt und das Reaktionssystem ist:



Die entsprechenden kinetischen Gleichungen finden Sie im Anhang.

- Bestimmen Sie die unter den oben beschriebenen Randbedingungen optimale Feedrate an Methan und Ammoniak im Hinblick auf die Ausbeute (bezogen auf Methan)
- Wählen Sie ggf. weitere Parameter (z.B. Gaszusammensetzung im Rohr, Innen- und Aussentemperaturprofil) und stellen ihre Abhängigkeit von der Feedrate dar
- Führen Sie auf der Basis der optimalen Ausbeute für folgende Parameter eine Sensitivitätsanalyse durch: Aussentemperaturprofil, Verhältnis Methan/Ammoniak, Druck in den Rohren
- Was ist der Einfluss des thermodynamischen Gasphasenmodells auf das Reaktionssystem (z.B. Ausbeute sowie ggf. der weiteren gewählten Parameter)? Vergleichen Sie mindestens zwei Modelle

## **2.2 Produktreinigung**

### **2.2.1 Problemstellung**

Der Produktstrom enthält eine Anzahl unerwünschter Nebenprodukte, die abgetrennt werden müssen. Legen Sie die dazu nötigen Apparate aus, d.h. bestimmen Sie Stufenzahl, Höhe, Durchmesser, Flussraten und geschätzten Energiebedarf der einzelnen Kolonnen. Stellen Sie dazu die nötigen Modelle mit Hilfe von MATLAB® auf.

### **2.2.2 Ammoniak-Reaktivabsorber**

Als Waschmittel wird eine wässrige Schwefelsäurelösung verwendet. Die Ammoniak-Konzentration im gereinigten Produktgas darf aus Sicherheitsgründen nicht mehr als 100 ppm betragen (Gefahr der stark exothermen Polymerisation von Blausäure – Ammoniak wirkt als homogener Katalysator). Das Waschmittel steht Ihnen bei 1 atm und 20°C zur Verfügung. Zusätzliche Packungsdaten finden Sie im Anhang.

- Wählen Sie Ihre variierende Parameter (z.B. Flussrate der wässrigen Schwefelsäure) und betrachten Sie ihren Einfluss auf gewählte Zielgrößen (z.B. Dimensionen des Absorbers)
- Berücksichtigen Sie den Einfluss von thermodynamischen Nichtidealitäten auf Ihre Berechnungen

### **2.2.3 Blausäure-Absorber**

Gehen Sie ähnlich vor wie beim Reaktivabsorber. Überlegen Sie, welche Unterschiede zwischen beiden Absorbern bestehen. Verwenden Sie Wasser als Waschmittel für die Blausäure-Absorption. Das Waschmittel steht Ihnen bei 1 atm Druck und 20°C zur Verfügung. Wählen Sie den gleichen Packungstyp wie beim Ammoniak-Absorber. Der Abgasstrom nach der Absorption enthält je nach Auslegung des Absorbers noch einen Blausäure-Restanteil. Dieser soll nicht mehr als 100 ppm betragen.

- Wählen Sie Ihre variierende Parameter (z.B. Wasser-Flussrate) und betrachten Sie ihren Einfluss auf gewählte Zielgrößen (z.B. Dimensionen des Absorbers)
- Berücksichtigen Sie den Einfluss von thermodynamischen Nichtidealitäten auf Ihre Berechnungen

### **2.2.4 Blausäure-Destillation**

Der mit Blausäure beladene Waschmittelstrom wird in einer Destillationskolonne aufgetrennt. Führen Sie den Feed im Siedezustand zu. Als Ziel soll dabei 99.5 Mol% Blausäurereinheit im Destillat erreicht werden. Die maximale Blausäurekonzentration im Sumpfstrom darf 10 ppm nicht übersteigen. Die Kolonne soll mit Glockenböden ausgestattet sein. Zusätzliche Daten finden Sie im Anhang.

- Wählen Sie Ihre variierende Parameter (z.B. Rücklaufverhältnis) und betrachten Sie ihren Einfluss auf gewählte Zielgrößen (Dimensionen der Kolonne).

- Berücksichtigen Sie den Einfluss von thermodynamischen Nichtidealitäten (mindestens zwei VLE-Modelle) auf Ihre Berechnungen.

### **2.2.5 Integrierte Betrachtung von Blausäure-Absorber und Destillationskolonne**

Damit Sie den unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten optimalen Betriebspunkt finden können, müssen Sie das System Blausäure-Absorber und Destillationskolonne als geschlossene Einheit betrachten. Berechnen Sie das Kostenoptimum in dem Sie den Waschmittelzufluss zum Absorber variieren. Für die Kostenoptimierung müssen Sie berücksichtigen, dass das Wasser aus dem Sumpf der Destillationskolonne dem Absorber als Waschwasser zugeführt wird.

- Führen Sie eine vereinfachte Kostenrechnung durch, in der Sie die Investitionskosten gemäss der Angaben im Anhang sowie die Hilfsmittelkosten für eine Dauer von 10 Jahre berücksichtigen.
- Vergleichen Sie die Waschmittel-Flussrate am ökonomischen Optimum mit der theoretisch minimalen Flussrate.

## **2.3 Berechnung der Massen- und Energiebilanzen für 10'000 (tonne/year) Blausäure bei optimalen Betriebsbedingungen**

Nachdem Sie die Modelle für die verschiedenen Einheitsoperationen aufgestellt und die Sensitivitätsanalysen durchgeführt haben, berechnen Sie den Reaktor-Output bei optimaler Ausbeute, der einer HCN-Produktion von 10'000 Tonnen pro Jahr entspricht (beachten Sie hierbei die Angaben zur jährlichen Betriebsdauer im Anhang).

- Berechnen Sie anschliessend mit diesem Reaktor-Output schrittweise die verschiedenen Aufarbeitungsschritte
- Korrigieren Sie anschliessend die Feedrate zum Reaktor derart, dass die Flussrate an HCN im Kopf der Destillationskolonne einer Menge von 10'000 (tonne/year) entspricht
- Stellen Sie anschliessend Massen- und Energiebilanzen für die einzelnen Operationen sowie den gesamten Prozess auf

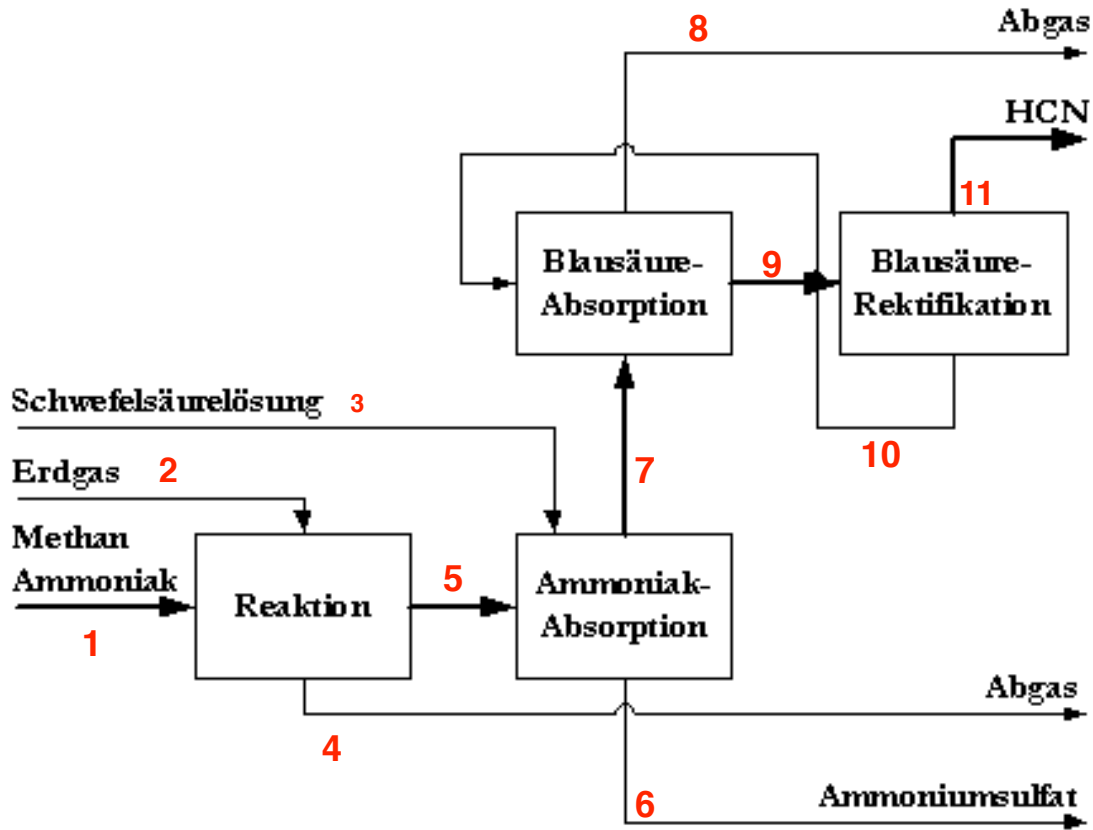
## **3 Bericht**

Fassen Sie Ihre Arbeiten in einem Bericht zusammen. Unterteilen Sie den Bericht in Zusammenfassung, Einleitung, Methoden, Ergebnisse und Diskussion, Ausblick, Literaturangaben und Anhang. Diskutieren Sie die Ergebnisse auch im Hinblick auf Probleme und Optimierungsmöglichkeiten hinsichtlich Produktqualität, Produktivität, Ökonomie sowie Umweltschutz und Sicherheit. Die MATLAB® -Codes für die verschiedene Aufgaben (inkl. Sensitivitätsanalyse) und die integrierte Simulation sollten elektronisch (m-files) geliefert werden.

## 4 Literatur

1. Endter, F. (1958), "Die technische Synthese von Cyanwasserstoff aus Methan und Ammoniak ohne Zusatz von Sauerstoff", *Chemie Ing. Tech.*, 30, pp. 305-310.
2. Endter, F. (1959), "Die Herstellung von Blausäure aus Methan und Ammoniak ohne Zusatz von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen", *DECHEMA-Monographien*, 33, pp. 28-46.
3. Fogler, H.S. (1999), "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice Hall International, London.
4. Grassmann, P. and Widmer, F. (1997), "Einführung in die thermische Verfahrenstechnik", de Gruyter, Berlin.
5. Hasenberg, D. and Schmidt, L.D. (1986), *J. Catal.*, 97, pp. 156-168.
6. Levenspiel, O. (1999), "Chemical Reaction Engineering", 3rd ed., John Wiley&Sons, New York.
7. Perry, R.H. and Green, D.W. (1997), "Perry's Chemical Engineers' Handbook", Chemical Engineering Series, 7th ed., McGraw-Hill International Editions, New York.
8. Treybal, R.E. (1980), "Mass-Transfer Operations", 3rd ed., McGraw-Hill Inc., New York.
9. Wankat, P.C. (1988), "Equilibrium-Staged Separations", Prentice Hall, Upper Saddle River (NJ).
10. Cussler, E.L. (1997), "Mass Transfer in Fluid Systems", Cambridge University Press.
11. Sinnott, R.K. (Ed.) (1999), "Coulson & Richardson's Chemical Engineering Vol. 6: Chemical Engineering Design", 3rd. edition, Butterworth, Oxford.
12. Biegler, L.T., Grossman, I.E. and Westerberg, A.W. (1997), *Systematic Methods of Chemical Process Design*, Prentice Hall, New Jersey.

## 5 Blockdiagramm



## 6 Anhang

### 6.1 Kinetische Daten

$$r_{HCN} = \frac{7.8 \cdot 10^{18} \exp\left(-\frac{1950}{T}\right) p_{CH_4} p_{NH_3}^{0.5}}{\left(1 + 0.044 \exp\left(\frac{2390}{T}\right) (p_{CH_4} p_{NH_3}^{-0.5})\right)^4}$$

$$r_{N_2} = \frac{4.9 \cdot 10^{18} \exp\left(-\frac{2130}{T}\right) p_{NH_3}}{\left(1 + 0.044 \exp\left(\frac{2390}{T}\right) (p_{CH_4} p_{NH_3}^{-0.5})\right)^3}$$

Einheiten:  $[r] = [\text{Moleküle}/\text{cm}^2/\text{s}]$ ;  $[T] = [\text{K}]$ ;  $[p] = [\text{Torr}]$ ; Quelle: [5]

## 6.2 Physikalische Daten

- Wärmeleitung des Rohrmaterials (Sinterkorund):  $4.5 \text{ W/(m K)}$
- Packungsdaten
  - Raschig-Ringe als Füllkörper (Keramik, 25 mm Nominaldurchmesser)
  - Freier Volumenanteil: 0.74
  - gesamte Oberfläche:  $190 \text{ m}^2/\text{m}^3$  Packung
  - Packungsfaktor (trocken):  $492 \text{ l/m Packung}$
- Glockenbödenkolonne
  - Anteil der Oberfläche für Volumenfluss: 60%
  - Bodenabstand: 0.50 m
  - Kondensator/Reboiler:  $0.700 \text{ kW/(K m}^2\text{)}$

## 6.3 Ökonomische Daten

- Betriebsdauer der Anlage pro Jahr: 8000 h
- Hilfsstoffkosten pro Tonne:
  - Prozesswasser: 0.15 US\$
  - Kühlwasser: 0.10 US\$
  - Dampf (6 bar): 20 US\$
  - Erdgas: 250 US\$
  - Schwefelsäure: 100 US\$
  - Abwasserbehandlung: 2 US\$
- Kosten für Reaktorsrohren:  $150'000 / 300$  Rohren
- Kosten für Füllkörperkolonnen:  $70'000 * (\text{Höhe} * \text{Durchmesser})^{0.5}$  US\$
- Kosten für Glockenbödenkolonne:  $80'320 * \text{Höhe [m]}^{0.76} * \text{Durchmesser [m]}^{1.21}$  US\$
- Kosten für Wärmetaüscher:  $25'000 * \text{Oberfläche [m}^2\text{]}^{0.65}$  US\$
- Lebensdauer des Projektes: 10 a

## 7 Termine

Bericht: bis 11.05.18

Berichtkommentar: bis 18.05.18

Schlusspräsentation: 23.05.18, 13.45, F2